

# E<sub>4</sub>-Butterfly-Komplexe (E = P, As) als Chelatliganden

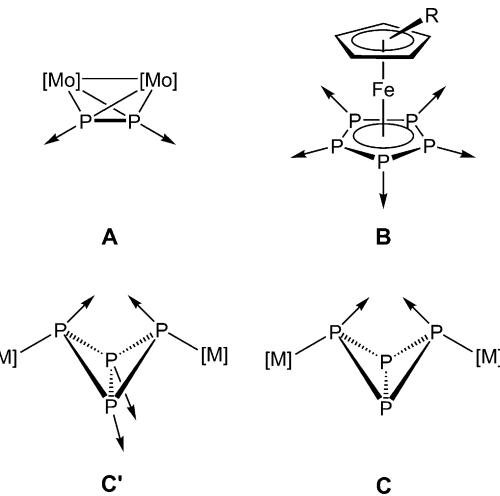
Christoph Schwarzmaier, Sebastian Heinl, Gábor Balázs und Manfred Scheer\*

Professor Maurizio Peruzzini zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Es wird über die koordinierenden Eigenschaften neuer Typen zweizähniger Phosphan- und Arsanliganden mit einem engen Bisswinkel berichtet. Die Reaktionen von  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)\}$  (**1a**) mit dem Kupfersalz  $[Cu(CH_3CN)_4]/[BF_4]$  führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Reaktionskomponenten zur Bildung der Spiroverbindung  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu_3,\eta^{1:1:1}-P_4)\}_2Cu^+[BF_4]^-$  (**2**) oder des Monoaddukts  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu_3,\eta^{1:1:2}-P_4)\}(Cu(MeCN))J^+[BF_4]^-$  (**3**). In ähnlicher Weise reagiert der Arsanligand  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-As_4)\}$  (**1b**) mit  $[Cu(CH_3CN)_4]/[BF_4]$  zu  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu_3,\eta^{1:1:1}-As_4)\}_2Cu^+[BF_4]^-$  (**5**). Die Protonierung von **1a** erfolgt an den „Flügel“-Phosphoratomen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ist. Die Verbindungen wurden mittels spektroskopischer Methoden (heteronukleare NMR-Spektroskopie und IR-Spektrometrie) und durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert.

**P**<sub>n</sub>-Ligandkomplexe sind eine interessante Klasse von Verbindungen mit potentiellen Anwendungen in verschiedenen Gebieten.<sup>[1]</sup> Basierend auf koordinationschemisch aktiven freien Elektronenpaaren an den P-Atomen erlangten ihre koordinativen Eigenschaften ein beträchtliches Interesse und wurden intensiv an einem Großteil der existierenden Komplexe studiert. Eine der ersten Untersuchungen wurde durch Sacconi et al. getätig, die  $[(\text{triphos})Co(\eta^3-P_3)]$  (triphos =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$ ) als Liganden verwendeten.<sup>[2]</sup> In unserer Gruppe wurde die Verwendung der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^{2:2}-\text{P}_2)]$ <sup>[3]</sup> (Typ **A**) und  $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$  (Typ **B**;  $\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ,  $\text{C}_5(4-n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5$ ) als Bausteine in der supramolekularen Chemie intensiv untersucht.<sup>[4]</sup> Im Hinblick auf die Aktivierung von weißem Phosphor<sup>[1,5]</sup> stellt der ersten Schritt der Aktivierung von  $\text{P}_4$  die Spaltung einer P-P-Bindung dar. Die dabei gebildete Butterfly-artige Einheit wird dann durch ein oder zwei kovalent gebundenen Fragmente fixiert.<sup>[6]</sup>

Seit der Isolierung des ersten Übergangsmetall-stabilisierten verbrückten  $\text{P}_4$ -Butterfly-Komplexes  $\{[Cp''Fe(\text{CO})_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-\text{P}_4)\}$ <sup>[7]</sup> wurde dessen Reaktivität unter thermischen<sup>[8]</sup> und photolytischen<sup>[7,9]</sup> Bedingungen als auch gegenüber verschiedenen Alkinen<sup>[10]</sup> untersucht. Allerdings wurde dessen Koordinationsverhalten gegenüber Lewis-Säuren



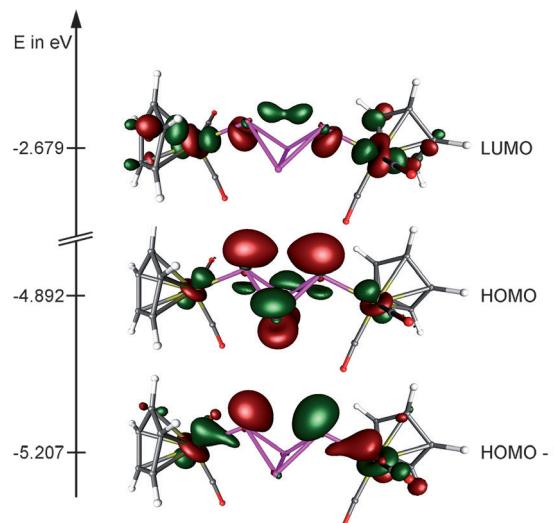
bisher nicht studiert. Formal kann man sich vorstellen, dass alle vier P-Atome (Type **C'**) an Lewis-Säuren koordinieren. Sind nur die Elektronenpaare der beiden „Flügel“-Phosphoratom verfügbar, bilden sich Komplexe des Typs **C**, in denen der Butterfly-Komplex als zweizähniger Ligand mit einem engen Bisswinkel fungiert der zudem einen hohen sterischen Anspruch aufweist. Des Weiteren könnten nur die „Brückenkopf“-P-Atome eine Koordination ausüben.

Um die Zugänglichkeit der freien Elektronenpaare in Verbindungen des Typs **C'** zu überprüfen, wurden die Grenzorbitale des Modellkomplexes  $\{[Cp\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-\text{P}_4)\}$  mittels DFT-Methoden auf dem BP86/def-SVP-Niveau berechnet (Abbildung 1). Das HOMO (höchste besetzte Molekülorbital) und das HOMO-1 sind hauptsächlich am  $\text{P}_4$ -Gerüst und den Eisenatomen lokalisiert. Das HOMO enthält Beiträge der freien Elektronenpaare der „Flügel“-P-Atome und zeigt einen bindenden Überlapp zwischen den zwei „Brückenkopf“-P-Atomen. Das HOMO-1 kann als eine Kombination der freien Elektronenpaare an den „Flügel“-P-Atomen und einem Fe-d-Orbital angesehen werden, mit einem leichten antibindenden Charakter in Bezug auf die Fe-P-Bindung. Allerdings sollte die Position der gefüllten Orbitale eine spürbare Wechselwirkung zwischen den „Flügel“-P-Atomen des Butterfly-Komplexes und einer Lewis-Säure erlauben. Zusätzlich wird das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) zwischen den beiden „Flügel“-Phosphoratomen gefunden, was eine Rückbindung der Lewis-Säure zum Butterfly-Komplex erlaubt.

Diese neuen Ergebnisse ermutigten uns, das Koordinationsverhalten von Verbindungen des Typs **C** gegenüber ungesättigten Metallkomplexen zu untersuchen. Diese Typ C-

[\*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. S. Heinl, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506784> zu finden.



**Abbildung 1.** HOMO, HOMO-1 und LUMO des Modellkomplexes  $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-P}_4)\}$ , berechnet auf dem BP86/def-SV(P)-Niveau der Theorie.

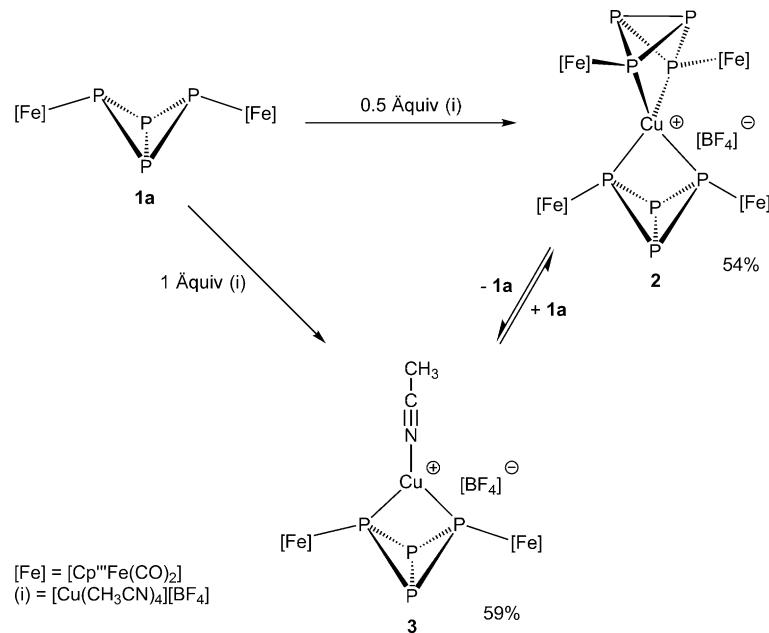
Verbindungen des Phosphors und Arsen sind nunmehr einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich,<sup>[8b,9]</sup> was die beabsichtigten Studien begünstigt. Die koordinationschemischen Studien waren von der Frage geleitet, ob eine weitere Aktivierung der  $\text{E}_4$ -Butterfly-Einheit erfolgt oder ob dieses ungewöhnliche Gerüst als ein neuer Chelatligand fungiert. Hier berichten wir über die detaillierten Studien zu den Reaktionen von  $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-P}_4)\}$  (**1a**,  $\text{Cp}''' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{iBu}_3$ ) mit dem monovalenten Kupfersalz  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$  in verschiedenen Stöchiometrien, wie auch die ersten Untersuchungen des Koordinationsverhaltens der Arsenverbindung  $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-As}_4)\}$  (**1b**). Weiterhin wurde die Protonierung des  $\text{P}_4$ -Butterfly-Komplexes experimentell und durch DFT-Rechnungen studiert.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten von **1a** mit einem Äquivalent  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4^-$  führt zur selektiven Bildung der roten Spiroverbindung  $\{[\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu_3,\eta^{1:1:1}\text{-P}_4)\}_2\text{Cu}\}^+[\text{BF}_4]^-$  (**2**) (Ausbeute an Einkristallen: 54%) (Abbildung 2). Demgegenüber führt die Reaktion in einer 1:1-Stöchiometrie zum rot-orangenen Monoaddukt  $\{[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu_3,\eta^{1:1:2}\text{-P}_4)\}\{\text{Cu}(\text{MeCN})\}^+[\text{BF}_4]^-$  (**3**).

In **3** sind nur drei Acetonitril-Liganden durch einen Butterfly-Komplex ersetzt. Verbindungen **2** und **3** können als rote bzw. rot-orangene Feststoffe isoliert werden. Beide Produkte weisen eine gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF auf, sind aber unlöslich in Hexan. Die Kristallstruktur von **2** bestätigt die vorgeschlagene chelatartige Koordination des Kupfer(I)-Kations durch zwei Moleküle **1a** (Abbildung 3) über ihre „Flügel“-P-Atome. Das zentrale  $\text{Cu}^+$ -Atom wird verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Molekülstruktur von **3** (Abbildung 4) zeigt die Koordination eines Moleküls von **1a** eben-

falls als Chelat gegenüber einem  $\text{Cu}^+$ -Kation. Die Koordinationssphäre am Kupfer wird durch einen Acetonitril-Liganden komplettiert, was zu einer trigonal-planaren Anordnung führt (Abbildung 4). Die Cu-P-Bindungslängen in **2** variieren von 2.3630(8) Å bis 2.4268(8) Å. Das ist etwas länger als in der archetypischen Verbindung  $\{[(\text{dppe})_2\text{Cu}]^+[\text{ClO}_4]^-$  (2.259(2) Å–2.301(2) Å; dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan),<sup>[11]</sup> aber vergleichbar mit den Bindungslängen im dppm-Komplex  $\{(\text{dppm})(\text{POP})\text{Cu}\}^+[\text{BF}_4]^-$  (POP = Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether; dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) mit 2.333(3) Å und 2.425(4) Å.<sup>[12]</sup>

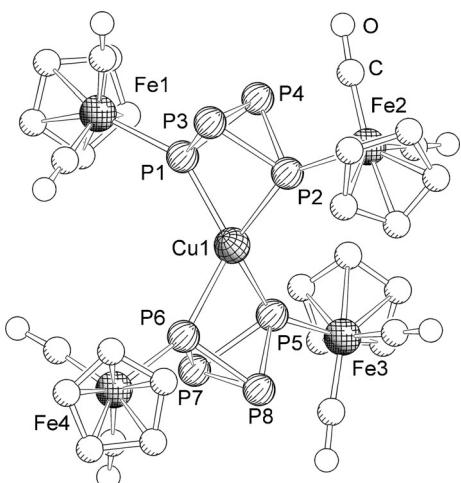
Die Cu1-P1- und Cu1-P2-Bindungen in **3** (2.3224(7) Å und 2.2891(6) Å) sind kürzer als in **2**. Folglich ist das Kupferkation fester durch den Butterfly-Komplex koordiniert. Das könnte auf den verringerten sterischen Anspruch an einer Seite des zentralen Cu-Atoms in **3** zurückzuführen sein, was eine bessere Wechselwirkung zwischen der Lewis-Säure und **1a** bewirkt. In **2** liegen die Fe-P-Bindungslängen im Bereich von 2.3059(8) Å bis 2.3380(8) Å und sind damit kürzer als im Ausgangsstoff **1a** (2.348(2) Å und 2.355(2) Å).<sup>[8a]</sup> Das könnte durch den Beitrag des HOMO-1 zur Koordination



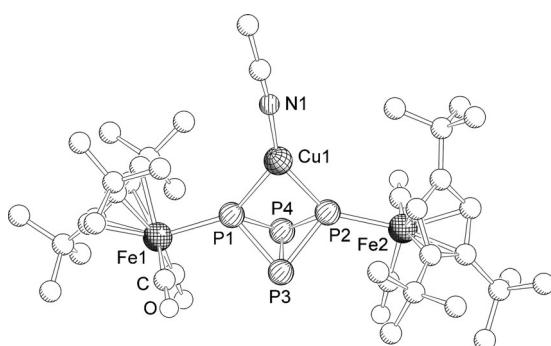
**Abbildung 2.** Reaktion des Butterfly-Komplexes **1a** mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4^-$  in unterschiedlichen Stöchiometrien.

des Kupferkations verursacht sein. Da das MO einen anti-bindenden Charakter in Bezug zur Fe-P-Bindung besitzt, stärkt der elektronenziehende Effekt der Lewis-Säure die Fe-P-Bindung und verringert die Bindungslänge. Dieser Effekt ist umso auffälliger in **3**, in dem die Fe-P-Bindungslängen hin zu 2.2928(6) Å und 2.2845(6) Å abnehmen. Hierbei kann auch der verringerte sterische Anspruch von **3** eine Rolle spielen.

Während in beiden Fällen die P-P-Bindungen zwischen den koordinierenden und nicht-koordinierenden P-Atomen im Vergleich zu **1a** gleich bleiben, sind die P3-P4- und P7-P8-Bindungen in **2** (2.176(1) Å und 2.175(1) Å) und **3** (P3-P4



**Abbildung 3.** Kationischer Teil der Struktur von **2·2THF** im Kristall. Lösungsmittelmoleküle, H-Atome und *t*Bu-Gruppen sind weggelassen.



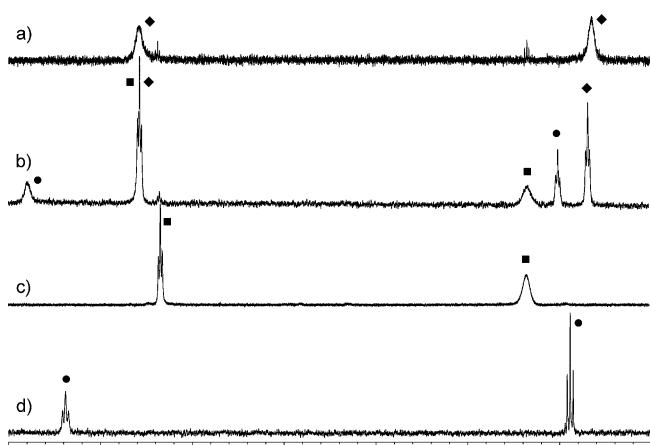
**Abbildung 4.** Kationischer Teil der Struktur von **3** im Kristall. Wasserstoffatome und das  $[BF_4]^-$ -Gegenion sind weggelassen.

2.1792(8) Å kürzer als die in den entsprechenden Bindungen in **1a** (2.209(2) Å). Der Abstand der „Flügel“-P-Atome (**2**: 2.833(1) Å, 2.846(1) Å; **3**: 2.8135(8) Å) ist im Vergleich zu **1a** (2.964(3) Å) auch kürzer. Das bedeutet, dass das Butterfly-Gerüst infolge der Wechselwirkung mit dem Kupferkation kontrahiert. Der Bisswinkel ist in **2** mit 72.51(3)° und 72.71(3)° geringer als in **1a** und ist mit dem dppm-Bisswinkel in [(dppm)(POP)Cu] $^+$ [BF<sub>4</sub>] $^-$  (73.3(1)°) gut vergleichbar. Da sowohl die Bisswinkel als auch die Cu-P-Bindungen in [(dppm)(POP)Cu] $^+$ [BF<sub>4</sub>] $^-$  und **2** sehr ähnlich sind, kann der Butterfly-Komplex **1a** als sterisch überfrachtetes, anorganisches Analogon des dppm betrachtet werden.

Die ESI-Massenspektren von **2** und **3** zeigen im positiven Ionenbereich keinerlei Kupfer enthaltende Fragmente, was für eher schwache Cu-P-Wechselwirkungen spricht. Die IR-Spektren (KBr) beider Verbindungen zeigen im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **1a** blau-verschobene Carbonyl-Streckschwingungen (**1a**:  $\tilde{\nu}$  = 2000, 1950 cm $^{-1}$ ; **2**:  $\tilde{\nu}$  = 2008, 1960, 1930 cm $^{-1}$ ; **3**:  $\tilde{\nu}$  = 2009, 2000, 1962, 1956 cm $^{-1}$ ). Das weist auf eine etwas stärkere C-O-Bindung und folglich auf eine schwächere  $\pi$ -Rückbindung hin. Das kann leicht durch den elektronenziehenden Effekt des koordinierten Kupfer(I)-Kations erklärt werden. Im IR-Spektrum von **3** wird eine

schwarze Bande bei  $\tilde{\nu}$  = 2285 cm $^{-1}$  für den terminalen Acetonitril-Liganden beobachtet.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **2** zeigt drei scharfe Singulets bei  $\delta$  = 1.42, 1.44 und 4.82 ppm für die frei-rotierenden Cp $''$ -Liganden. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erscheinen zwei Triplets eines A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Spinsystems bei  $\delta$  = -81.2 und -282.0 ppm ( $^1J_{PP}$  = 181 Hz), die den „Flügel“- bzw. den „Brückenkopf“-Phosphoratomen des Butterfly-Komplexes entsprechen. Im Vergleich zu den Signalen in **1a** ist erstes hochfeld- und letzteres tieffeldverschoben (**1a**:  $\delta$  = -75.2 und -322.3 ppm). Zusätzlich zeigen die Signale eine Verbreiterung an ihrer Basis, was auf ein komplizierteres Spinsystem hindeutet. Folglich wurden VT-NMR-Untersuchungen durchgeführt, um einen besseren Einblick in das Spinsystem von **2** zu erhalten. Nach Abkühlung auf 193 K verändern sich die chemischen Verschiebungen beider Signale fast nicht. Während das Triplet bei  $\delta$  = -81.2 ppm sich nur etwas verbreitert, wird das Hochfeldsignal bei  $\delta$  = -282.0 ppm bei 213 K stark verbreitert ( $\omega_{1/2}$  = 443 Hz) und wird nur als ein breites Singulett ( $\omega_{1/2}$  = 795 Hz) bei 193 K detektiert (Abbildung 5c). Die Verbreiterung des hochfeld-



**Abbildung 5.**  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von a) **3** bei 300 K, b) **3** bei 193 K, c) **2** bei 193 K und d) **4** bei 193 K; ■ = **2**, ◆ = **3**, ● = **4**.

verschobenen Signals scheint das Ergebnis einer gehinderten Rotation der Cp $''$ -Liganden zu sein. Jedoch erlauben die VT-NMR-Spektren keine weitere Analyse des Spinsystems von **2**.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **3** wird ein typisches Set von Signalen für die Cp $''$ -Liganden detektiert. Zusätzlich erscheint ein scharfes Singulett für den Acetonitril-Liganden bei  $\delta$  = 2.36 ppm. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) einer frisch präparierten Probe von **3** bei Raumtemperatur zeigt zwei breite Signale bei  $\delta$  = -71.0 ( $\omega_{1/2}$  = 608 Hz) und -317.2 ppm ( $\omega_{1/2}$  = 625 Hz), die ein dynamisches Verhalten in Lösung anzeigen (Abbildung 5a). Weiterhin werden zwei eher kleine schmale Triplets für den Komplex **2** beobachtet. Das molare Verhältnis der Mono- und Bischelatkomplexe kann zu ca. 24:1 bestimmt werden. Nach sechs Stunden hat sich das molare Verhältnis auf ca. 14:1 verringert und verändert sich in Folge nicht mehr. Folglich sollte in Lösung ein

dynamischer Ligandaustausch stattgefunden haben (Abbildung 2).

Um weiterhin das Gleichgewicht von **3** in Lösung zu untersuchen, wurde ein  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 193 K aufgenommen, welches insgesamt fünf Signale bei  $\delta = -11.4$  ppm (br s,  $\omega_{1/2} = 609$  Hz),  $-72.4$  ppm (t,  $^1J_{\text{PP}} = 176$  Hz),  $-283.3$  ppm (br s,  $\omega_{1/2} = 800$  Hz),  $-300.0$  ppm (t,  $^1J_{\text{PP}} = 177$  Hz) und  $-316.3$  ppm (t,  $^1J_{\text{PP}} = 177$  Hz) zeigt (Abbildung 5b). Das integrale Intensitätsverhältnis der Signale beträgt 1:3:1:1:2, was für drei Spezies in Lösung spricht. Das Signal bei  $\delta = -72.4$  resultiert aus der Überlagerung zweier Signale mit integralen Intensitäten von 2:1. Die Signale bei  $\delta = -72.4$  und  $-283.3$  ppm können dem Komplex **2** zugeordnet werden. Weiterhin stimmen die chemischen Verschiebungen der Triplets bei  $\delta = -72.4$  und  $-316.3$  ppm gut mit den breiten Signalen überein, die im Raumtemperaturspektrum von **3** gefunden wurden. Sie können deshalb dem Monochelatkomplex **3** zugeordnet werden. Die Bildung von **2** aus zwei Molekülen von **3** erfordert formal das Ablösen eines  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$ -Fragments, welches als eine Lewis-Säure in Lösung wirkt und mit den Komplexen **2** oder **3** wechselwirken kann. Das resultierende Produkt ergibt die Signale bei  $\delta = -11.4$  und  $-300.0$  ppm. Um die Natur dieser Signale aufzuklären, wurde der Butterfly-Komplex **1a** mit zwei Äquivalenten von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$  zur Reaktion gebracht und das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) wurde bei 193 K aufgenommen (Abbildung 5d). Es zeigt zwei Triplets bei  $\delta = -31.0$  und  $-305.6$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PP}} = 194$  Hz, welche an die beiden nicht zuordenbaren Signale im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** bei 193 K erinnert. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist sehr wahrscheinlich ein Resultat der unterschiedlichen Temperaturen der Messungen und der Menge an Acetonitril in der Lösung. Die NMR-Untersuchungen von **3** deuten auf Ligandaustauschreaktionen in Lösung hin, die den Bischelatkplex **2** sowie eine neue Verbindung **4** ergeben. Leider konnte trotz vielfacher Versuche **4** nicht isoliert und weiter charakterisiert werden. Deshalb kann seine Identität nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Aus sterischen Gründen sollte die Koordination von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$  an den Brückenkopf-P-Atomen erfolgen (Typ C'). Alternativ weist die Tieffeldverschiebung von ca. 60 ppm des Signals der „Flügel“-P-Atome im Vergleich mit **2** und **3** auf die Koordination eines zusätzlichen  $\text{Cu}^+$  an diese P-Atome hin.

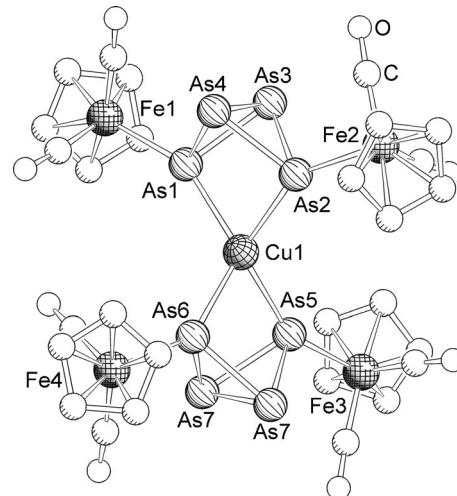
In den späten 1950er Jahren berichteten Ahrlund et al. über den generell schwächeren Donorcharakter von Arsanliganden im Vergleich mit ihren Phosphan-Derivaten.<sup>[13]</sup> Dieser Trend wird schön durch die zunehmende Dissoziationsneigung der Arsankomplexe an Kupfer(I) untermauert, im Vergleich zu ihren entsprechenden Phosphankomplexen.<sup>[14]</sup> Dieses kann auch für chelatisierende Arsan- und Phosphanliganden beobachtet werden.<sup>[15]</sup> Folglich rückte das Koordinationsverhalten des As<sub>4</sub>-Butterfly-Komplexes  $[(\text{Cp''Fe}(\text{CO}))_2(\mu,\eta^{1:1}-\text{As}_4)]$  (**1b**) gegenüber Kupfer(I)-Kationen in den Fokus unseres Interesses.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten **1b** mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$  führt zur Bildung von  $[(\text{Cp''Fe}(\text{CO}))_2(\mu,\eta^{1:1:1:1}-\text{As}_4)_2\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$  (**5**) in moderaten Ausbeuten. Das geht mit der analogen Reaktion ausgehend von **1a**

unter Bildung von **2** konform. Komplex **5** wird als dunkelroter Feststoff erhalten, der eine gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF zeigt, aber unlöslich in Hexan ist. Es ist zu beachten, dass bei Verwendung unterschiedlicher Stöchiometrien nur **5** erhalten werden konnte.

Das IR-Spektrum von **5** (KBr) zeigt zwei scharfe Banden bei  $\tilde{\nu} = 1991$  und  $1953 \text{ cm}^{-1}$ , wobei im Vergleich zu **1b** nur die letztere um ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben ist. Das ist verschieden zur Blauverschiebung beider Banden im P<sub>4</sub>-Derivat **2** und weist auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen **1b** und dem Kupfer(I)-Kation hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt ein entsprechendes Set an Signalen für **5**, ohne jegliche Besonderheiten.

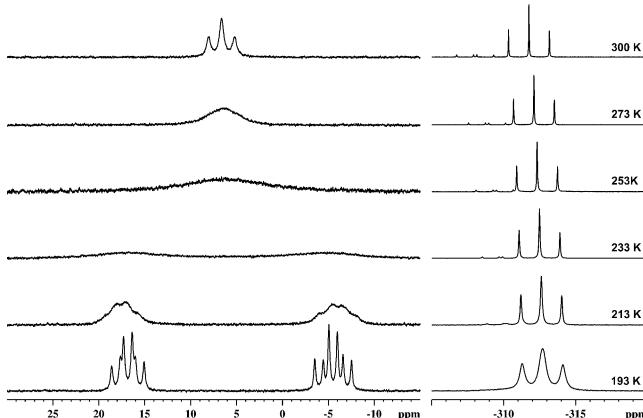
Kristalle von **5** wurden als Solvat mit zwei Molekülen THF durch langsame Diffusion von Hexan in THF-Lösungen erhalten. Die As1-Cu1-As2- und As5-Cu1-As6-Bindungswinkel von  $76.74(2)^\circ$  und  $76.36(1)^\circ$  sind größer als die P-Cu-P-Bindungswinkel in **2** ( $72.51(3)^\circ$  und  $72.71(3)^\circ$ ) infolge eines größeren As<sub>4</sub>-Butterfly-Liganden (Abbildung 6). Die Cu-As-



**Abbildung 6.** Kationischer Teil der Struktur von **5·2THF** im Kristall. H-Atome, tBu-Gruppen und das  $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenion sind weggelassen.

Bindungen liegen zwischen  $2.4559(4)$  Å und  $2.4988(5)$  Å und sind damit ca.  $0.1$  Å länger als die Cu-As-Bindungen im Chelatkplex  $[(\text{pdma})_2\text{Cu}]^+$  ( $\text{pdma} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ ) ( $2.360(1)$  Å).<sup>[16]</sup> Eine Ursache hierfür könnte der große steckende Anspruch von **1b** im Vergleich mit dem eher kleineren pdma-Liganden sein. Komplex **5** zeigt die gleichen Trends in den As-As-Bindungslängen im Vergleich mit **1b** wie Komplex **2** mit **1a**. Die größte offensichtliche Abweichung ist ebenfalls der kleinere Abstand zwischen den „Flügel“-As-Atomen, welcher durch die Koordination der Lewis-Säure  $\text{Cu}^+$  bewirkt wird. Auch die Fe-As-Bindungen sind kürzer ( $2.4033(4)$  Å– $2.4294(4)$  Å) als in **1b** ( $2.443(3)$  Å– $2.458(3)$  Å). Das ist in guter Übereinstimmung mit der Verkürzung der Fe-P-Bindungen in den P<sub>4</sub>-Chelatkplexen **2** und **3** und zeigt die Beiträge des HOMO-1-Orbitals (vgl. Abbildung 1) für die Koordination des Kupfer(I)-Kations auch im Falle des Arsens an.

Um mehr Einblick in das Reaktionsverhalten der Butterfly-Komplexe zu erhalten, untersuchten wir die Reaktion von **1a** mit  $[(Et_2O)_nH]^+[A]^-$  ( $[A]^- = [BF_4]^-$ ,  $n=1$ ;  $[A]^- = [Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ ,  $n=2$ ). Nach Zugabe von entweder  $[(Et_2O)H]^+[BF_4]^-$  in  $Et_2O$  oder  $[(Et_2O)_2H]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  in  $CH_2Cl_2$  zu **1a** in Hexan bildet sich ein orangener Niederschlag bzw. eine orangene Lösung. Die orangenen Substanzen wurden als  $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)H\}^+[A]^-$  (**6<sup>+</sup>A<sup>-</sup>**) identifiziert. Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren in  $CD_2Cl_2$  von **6<sup>+</sup>A<sup>-</sup>** zeigen identische Signale, unabhängig vom Gegenanion  $[A]^-$ . Die Spektren zeigen ein Triplet bei  $\delta = -311.8$  ppm ( $^1J_{PP} = 230$  Hz) und ein breites Triplet bei  $\delta = 6.6$  ppm ( $^1J_{PP} = 230$  Hz). Bei niedriger Temperatur spaltet das verbreiterte Signal in ein breites Pseudoquartett ( $J = 214$  Hz) im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum, was anzeigt, dass ein Proton an die „Flügel“-P-Atome bindet. Zusätzlich spaltet das Triplet bei  $\delta = -311.8$  ppm in ein Triplet von Dubletts auf ( $^2J_{HP} = 4$  Hz). Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen zunächst eine weitere Verbreiterung beim Abkühlen (Abbildung 7). Bei 233 K spaltet das Signal bei  $\delta =$

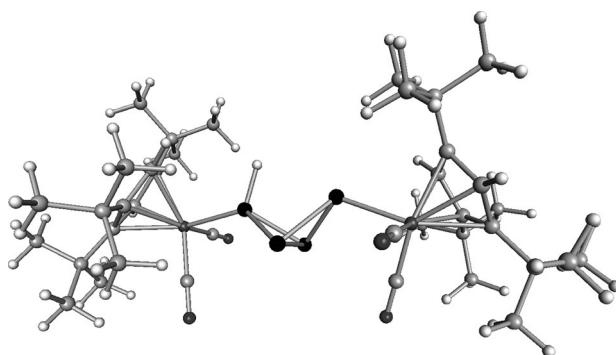


**Abbildung 7.**  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ ) von **6<sup>+</sup>A<sup>-</sup>** bei verschiedenen Temperaturen (oben) und  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ ) bei 193 K (unten). Nur die interessanten Bereiche sind abgebildet. Die kompletten Spektren bei 300 K und 193 K sowie die  $^{31}P$ -NMR-Spektren sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

6.6 ppm in zwei Signale. Schließlich, wenn 193 K erreicht wird, werden die beiden Signale schärfer, was zu zwei Sets von Dubletts von Triplets bei  $\delta = 16.8$  ppm bzw.  $-5.5$  ppm führt. Eine zusätzliche Kopplung des Signals bei  $\delta = -5.5$  ppm wird im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum beobachtet, was bestätigt, dass ein Proton an eines der „Flügel“-P-Atome gebunden ist.

Die  $^1H$ -VT-NMR-Spektren von **6<sup>+</sup>** zeigen nur ein Set von Signalen für die Cp''-Liganden, aber kein Signal für das Proton, das an ein P-Atom gebunden ist (siehe Hintergrundinformationen). Beim Abkühlen spaltet das Signal der zwei Protonen, welche sich am Cp''-Ring befinden, in zwei Singulets auf, was die Nichtäquivalenz der  $\{Cp''Fe(CO)_2\}$ -Fragmente bestätigt. Dieses Verhalten konnte nicht für die *t*Bu-Gruppen beobachtet werden. Dies wird wahrscheinlich infolge der geringen Störung im magnetischen Feld der *t*Bu-Gruppen durch das Wasserstoffatom verursacht.

Durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von **6<sup>+</sup>**- $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  bilden sich orangene Kristalle. Obwohl die Qualität für eine qualitativ gute Strukturverfeinerung nicht zufriedenstellend ist, konnte ein Kristall gemessen und eine Strukturlösung erhalten werden. Über die Variation der Anionen  $[A]^-$  und der Kristallisierungsbedingungen wurde versucht, die Kristallqualität zu verbessern, allerdings ohne Erfolg. Die Zellparameter und eine Modellabbildung von **6<sup>+</sup>[Al(OC(CF\_3)\_3)\_4]^-** sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Interessanterweise wird auch hier die unsymmetrische  $H^+$ -Koordination zu den „Flügel“-P-Atomen gefunden, was in Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen steht. Diese Rechnungen zeigen für **6<sup>+</sup>**, dass das  $H^+$  nur zu einem der „Flügel“-Phosphoratome gebunden ist (Abbildung 8). Die Geometrie, in welcher das  $H^+$  symmetrisch an



**Abbildung 8.** Optimierte Geometrie von **6<sup>+</sup>** auf dem B3LYP/def2-TZVP (für P) und dem def2-SVP-Niveau (für alle anderen Atome) der Theorie.

beiden „Flügel“-Phosphoratomen gebunden ist, repräsentiert einen Übergangszustand. Dieser liegt in der Modellverbindung  $\{[CpFe(CO)_2]_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)H\}^+$  energetisch höher mit  $54.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das Isomer von **6<sup>+</sup>**, in welchem  $H^+$  an die „Brückenkopf“-Phosphoratome gebunden ist (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen), ist um  $66.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch weniger favorisiert. Entsprechend kann die Verknüpfung von  $H^+$  an den „Brückenkopf“-Phosphoratomen ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend konnten wir das Potenzial der E-Butterfly-Komplexe **1a** und **1b** (E=P, As) zeigen, als Chelatliganden mit einem kleinen Bisswinkel gegenüber Kupfer(I)-Kationen zu fungieren. In beiden Fällen konnte ein homoleptischer Bischelatkomplex (**2** und **5**) erhalten werden, welche eine verzerrt tetraedrische Koordination für Kupfer zeigen. Für **1a** konnte auch die einfach chelatisierende Verbindung **3** isoliert werden. Komplex **3** zeigt in Lösung ein dynamisches Verhalten unter Ligandaustausch. Weiterhin war es möglich, **1a** an einem „Flügel“-P-Atom des Butterfly-Gerüstes selektiv zu protonieren. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Butterfly-Komplexe generell als Liganden für Übergangsmetalle und andere Lewis-Säuren verwendet werden können. Der große sterische Anspruch der Butterfly-Komplexe gemeinsam mit ihren kleinen Bisswinkeln könnte sie zu interessanten Liganden für katalytische Anwendungen machen.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. S.H. und C.S. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien.

**Stichwörter:** Arsen · Butterfly-Komplexe · Chelatliganden · Phosphor · Protonierung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13116–13121  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13309–13314

- [1] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; d) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359; e) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169–2179.
- [2] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330–342; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338–351.
- [3] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295; b) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169; c) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; d) B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11516–11519; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11718–11722.
- [4] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; d) M. Scheer, A. Schindler, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; e) A. Schindler, C. Heindl, G. Balázs, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835; f) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179; g) F. Dielmann, C. Heindl, F. Hastreiter, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13605–13608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13823–13827; h) F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6208–6214; i) C. Heindl, S. Heinl, D. Lüdeker, G. Brunklaus, W. Kremer, M. Scheer, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 218–223; j) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100.
- [5] M. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, P. Lorenzo-Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1587–1598.
- [6] a) J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lamertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836–12839; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050–13053; b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10590–10592.
- [7] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957.
- [8] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112; b) S. Heinl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3221–3225.
- [9] a) T. Hilt, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**; b) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227.
- [10] a) M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3755–3758; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3821–3825; b) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425–1427; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1483–1485.
- [11] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777–783.
- [12] O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Seguy, J. Navarro, P. Destruel, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 3077–3079.
- [13] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 265–276.
- [14] S. J. Lippard, J. J. Mayerle, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 753–759.
- [15] G. Salem, A. Schier, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3029–3032.
- [16] O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, P. J. Lohmeyer, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 962–967.

Eingegangen am 22. Juli 2015

Online veröffentlicht am 2. September 2015